

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

Doc. 1-1 on ss 12 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Higher fatty alkyl glycoside purificn. by removing excess alcohol - with addn. of glycol of about same b.pt. as entrainer and diluent

Patent Number : **DE3001064**

International patents classification : C07H-001/06 C07H-015/04

• **Abstract :**

DE3001064 A Purificn of 8-16 C-alkyl glycosides (I), obt'd. by reacting lower (hydroxy)alkyl glycosides (II) with 8-16C alcohols (III) in the presence of acid catalysts involves removing unreacted (III) by distn. The novel feature is that the last fraction of (III) is distilled off in the presence of glycols (IV), the b.pt. of which are max. 10 deg.C above and max. 30 deg.C below that of (III). (IV) act as entrainers, allowing residual (III) to be removed below 140 deg.C and at pressures of ca. 8 mbar, which are not difficult to achieve technically, and also as solvents, (diluent)s for (I), so that these have low viscosity, even at the distn. temp.

• **Publication data :**

Patent Family : DE3001064 A 19810716 DW1981-30 7p *
EP--32252 A 19810722 DW1981-31 Ger DSR: DE FR GB IT
US4349669 A 19820914 DW1982-39
EP--32252 B 19821222 DW1983-01 Eng DSR: DE FR GB IT
DE3061451 G 19830127 DW1983-05
Priority n° : 1980DE-3001064 19800112
Covered countries : 5
Publications count : 5
Cited patents : DE2705538; FR1364548; FR2380240

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (BADI) BASF AG
Inventor(s) : KLAHR E; TRAPP H; TRIESEL T W; WIDDER R

• **Accession codes :**

Accession N° : 1981-53579D [30]

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: E07-A02
Derwent Classes : E13

• **Update codes :**

Basic update code :1981-30
Equiv. update code :1981-31; 1982-39;
1983-01; 1983-05

DEUTSCHES
PATENTAMT

- ① Aktenzeichen:
② Anmeldetag:
③ Offenlegungstag:

P 30 01 064.1
12. 1. 80
18. 7. 81

⑦ Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑧ Erfinder:

Klahr, Dipl.-Chem. Dr., Erhard, 6700 Ludwigshafen, DE;
Trieselt, Dipl.-Chem. Dr., Wolfgang, 6700 Ludwigshafen,
DE; Trapp, Dipl.-Chem. Dr., Horst, 6831 Plankstadt, DE;
Widder, Dipl.-Chem. Dr., Rudi, 6908 Leimen, DE

⑨ Verfahren zur Reinigung von Alkyglycosiden durch destillative Abtrennung nicht umgesetzter Alkohole

Kode für
Literaturbericht

K. Schneigelberger

K. H. Fischer

Dr. Baumann

Dr. Meffert

Dr. Ploeg

Dr. Glasman

DE 30 01 064 A 1

Verfahren zur Reinigung von Alkylglycosiden durch destillative Abtrennung nicht umgesetzter Alkohole

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung höherer Alkylglycoside durch destillative Abtrennung der bei der Herstellung nicht umgesetzten höheren Fettalkohole.

10 Höhere Alkylglycoside, die als biologisch abbaubare oberflächenaktive Stoffe eine vielseitige Verwendung finden, werden heute fast ausschließlich durch Umsetzung von höheren Alkoholen mit niederen Alkyl- oder Hydroxyalkylglycosiden, welche letztere hinwiederum durch Umsetzung von
15 Monosacchariden oder von zu Monosacchariden hydrolysierbaren Verbindungen mit niederen Alkoholen entstehen, in Gegenwart saurer Katalysatoren hergestellt.

Bei dieser Methode, zu der zahlreiche Varianten bekannt sind - Literatur s.u. - entsteht in jedem Fall nach der Umsetzung eine Mischung aus dem höheren Alkylglycosid und
20 dem entsprechenden nichtumgesetzten Alkohol, der entfernt werden muß. Da die Siedepunkte der höheren Alkohole, vornehmlich der Fraktionen mit mehr als 12 Kohlenstoffatomen sehr hoch liegen, mußte man entweder reine Octyl- bis Dodecylalkohole zur Umsetzung bringen, um diese mittels einer Destillation unter stark vermindertem Druck bei Temperaturen unter 140°C - bei höheren Temperaturen zersetzen
25 sich bereits die Zuckerreste unter Dunkelfärbung - problemlos abtrennen zu können, oder aber man mußte ein extrem hohes Vakuum anlegen, wenn höhere Alkoholfraktionen, z.B. technische Gemische mit C₁₄- oder höheren Alkylresten,
30 noch entfernt werden mußten.

Gerade aber, wenn man in Wasser klar lösliche Alkylglycoside erhalten will, müssen diese Alkylglycoside praktisch alkoholfrei sein, da sonst trübe Lösungen entstehen.
35

Die Herstellung von Alkylglycosiden auf Basis von technischen Alkoholgemischen mit Anteil n an höheren (C_{14} - C_{16})-Alkoholen ist wegen der gegenüber der Herstellung mit reinen Alkoholen, wie Decyl- oder Dodecylalkohol, wesentlich größeren Wirtschaftlichkeit vorzuziehen.

Da das für die Entfernung solcher höhere Alkoholanteile enthaltender Gemische erforderliche Hochvakuum den Prozeß ebenfalls unwirtschaftlicher macht, mußte man häufig einen Kompromiß derart suchen, daß die letzten Alkoholanteile im Gemisch verblieben oder bei Temperaturen über 140°C abdestilliert wurden, wodurch die Produkte sehr dunkel gefärbt waren.

Eine weitere Schwierigkeit, die der destillativen Abtrennung der höheren Alkohole entgegenwirkt, besteht darin, daß höhere Alkylglycoside bei Temperaturen von bis zu 140°C hochviskose Stoffe darstellen, was naturgemäß die Entfernung der letzten Alkoholanteile mit destillativen Mitteln fast unmöglich machte.

Das Ziel der Erfindung bestand in der Entwicklung einer Methode, die es ermöglicht, C_8 - bis C_{16} -Alkylglycoside durch destillative Abtrennung auch der letzten nicht umgesetzten Alkoholanteile zu reinigen.

Dieses Ziel wurde mit einem Verfahren erreicht, wie es gemäß dem Patentanspruch definiert ist.

Die einzusetzenden Glycole wirken in zweifacher Hinsicht. Einmal wirken sie als Schleppmittel, d.h. sie ermöglichen die destillative Entfernung der Restalkohole bei Temperaturen von $<140^{\circ}\text{C}$ und bei Drücken von 2-3 Millibar, d.h. technisch unschwer realisierbaren Drücken, und zum anderen wirken sie als Lösungsmittel (Verdünnungs-).

Mittel für die Alkylglycoside, die damit auch bei der Destillationstemperatur in niedrigviskoser Form vorliegen.

- Die zu reinigenden Alkylglycoside leiten sich von reduzierend wirkenden Monosacchariden, wie Pentosen oder Hexosen oder von zu derartigen Monosacchariden hydrolysierbaren Verbindungen ab. Beispiele für geeignete Monosaccharide sind Glucose, Mannose, Galactose, Talose, Allose, Altrose, Idose, Arabinose, Xylose, Ribose und Lyxose.
- 10 Zu den zu Monosacchariden hydrolysierbaren reduzierend wirkenden Zuckern gehören z.B. Oligosaccharide und Polysaccharide, wie Maltose, Lactose, Saccharose, Raffinose, Dextrine, Stärken, Maissirup und Holzzucker.
- 15 Bevorzugt wird Glucose oder eine direkt zu Glucose hydrolysierbare Verbindung.

- Alkohole, die den Alkylglycosiden zugrundeliegen, sind erfindungsgemäß Alkohole mit 8 bis 16 C-Atomen. Hierzu gehören z.B. Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol und Hexadecanol sowie deren Mischungen. Bevorzugt sind technische Gemische, die aus der Oxo- und Ziegler-Synthese stammen, und zwar C₉-C₁₁-, C₁₃-C₁₅-oxo- und C₁₀-C₁₂-, C₁₂-C₁₄-, und C₁₄-C₁₆-Ziegler-Alkohole. Besonders
- 20 bevorzugt, weil am wohlfeilsten, sind technische C₁₀-C₁₆-Alkoholgemische aus der Ziegler-Synthese.

- Die Herstellung der Glycoside gehört zum Stand der Technik und geschieht z.B. gemäß GB-PS 1 072 655 in der Weise,
- 30 daß man Glucose oder ein niederes Alkylglucosid in Gegenwart eines sauren Ionenaustauschers mit einem der höheren Alkohole umsetzt.

35

130029/0243

Gemäß der DE-OS 19 05 523 erhält man Glycoside dadurch, daß man z.B. Glucose in Gegenwart eines niederen Alkohols oder Ätheralkohols in beispielsweise schwefelsaurem Medium mit den höheren Alkoholen umsetzt. Auch diese Reaktion
5 läuft letzten Endes über eine Umacetalisierung eines niederen Alkylglycosides mit einem höheren Alkohol ab.

Aus der DE-AS 20 36 472 ist bekannt, daß statt der niederen Alkohole auch niedere Glycole eingesetzt werden können; intermediär und als Mischungspartner im Endprodukt
10 treten somit Hydroxyalkylglycoside auf.

Schließlich kann man auch den Zucker zunächst ausschließlich mit einem niederen Glycol mit 1 bis 2 C-Atomen in
15 saurem Medium umsetzen, das erhaltene Hydroxyalkylglycosid zwischenisolieren und dann wieder in saurem Medium, mit dem gewünschten höheren Alkohol, umsetzen.

Bei all diesen Methoden entstehen Glycol- oder Glycosidgemische mit größeren Anteilen an niederen, höheren Alkoholen.
20

Nach der Neutralisation des sauren Reaktionsanteils werden diese höheren Alkohole entfernt.
25 Hierbei setzt man erfindungsgemäß einen anspruchsgemäß definierten Glycole entweder vor oder nachher zunächst bei der Entfernung der niederen Alkohole, wodurch Temperaturen über 140°C erreicht werden können. Vorzugsweise geht man so vor, daß man die aus der
30 obengenannten Umsetzung stammenden Gemische zunächst einer Destillation unterwirft, um die niederen Alkohole zu entfernen. Die dann verbleibende Mischung unterwirft man einer zweiten Destillation, bei der man das Glycol zu entfernen sucht. Man setzt man das Glycol zu und erhitzt auf 140°C und 1/2 bis 140°C gegebenem Druck.

Eine Probe des Rückstandes in Wasser klar löslich ist.
Die Menge des zuzusetzenden Glycols richtet sich nach
der Menge des abzutrennenden Restalkohols - sie liegt
im allgemeinen - bezogen auf das Gewicht des Alkylgly-
5 cosides - bei 5 bis 100 %, vorzugsweise 10 bis 50 %.

Die zuzusetzenden Glycole sollen Siedepunkte besitzen,
welche den des abzudestillierenden Restalkohols um nicht
mehr als 10 Grad über- und nicht mehr als 30° unter-
10 schreiten. Die besten Ergebnisse erhält man bei Diffe-
renzen von <5 Grad.

Derartige Glycole sind beispielsweise Butandiol-1,4,
Diäthylenglykol, Dipropylenglykol, Dibutylenglykol und
15 Neopentylglykol sowie Gemische dieser Glycole.

Im folgenden Beispiel wird die Erfindung erläutert.

Beispiel

20

Aus 70,13 kg eines C₁₀-C₁₂-Alkylglucosides (hergestellt
aus Glucose und einem Alkoholschnitt, dessen Hauptan-
teile ein C₁₀-C₁₂-Schnitt war und der Anteile von Alko-
holen mit bis zu 16 C-Atomen enthielt), das noch

25

54 Gew.-% an unumgesetztem Alkoholgemisch enthielt, wur-
de zunächst bei 140°C und 8 mbar die Hauptmenge des über-
schüssigen Alkohols abdestilliert. Anschließend wurden
dem Destillationsrückstand 10 kg Dipropylenglycol in meh-
reren Portionen zugesetzt und jeweils auf 140°C bei

30

3 mbar erhitzt, wobei die letzten Alkoholreste zusammen
mit dem Dipropylenglykol abdestillierten.

35

Ein Parallelversuch ohne Zusatz bei einem Druck von
1,5 mbar und 150°C.ergab ein dunkelbraunes Produkt, das
in Wasser nur trübe löslich war.

fe

Patentanspruch

Verfahren zur Reinigung von C₈- bis C₁₆-Alkylglycosiden,
die durch Reaktion von niederen Alkylglycosiden oder
5 Hydroxyalkylglycosiden mit C₈- bis C₁₆-Alkoholen in
Gegenwart von sauren Katalysatoren erhalten werden,
durch destillative Abtrennung nicht umgesetzter C₈-
bis C₁₆-Alkohole, dadurch gekennzeichnet, daß man die
destillative Abtrennung zumindest der letzten Anteile
10 an nichtumgesetzten Alkoholen in Gegenwart von Glycolen
durchführt, deren Siedepunkte die der abzutrennenden
Alkohole um höchstens 10 Grad über- und um höchstens
30 Grad unterschreiten.

15

20

25

30

35

579/79 Z. 1. 1980